

위치 선택적 관능기화 그래핀의 합성과 특성분석

허철 · 장진해[†]

금오공과대학교 에너지융합소재공학부

(2012년 11월 25일 접수, 2012년 12월 7일 수정, 2012년 12월 15일 채택)

Syntheses and Characterizations of Position Specific Functionalized Graphenes

Cheol Heo and Jin-Hae Chang[†]

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received November 25, 2012; Revised December 7, 2012; Accepted December 15, 2012)

초록: Hummers and Offeman 방법을 이용하여 흑연으로부터 산화 그래핀(graphene oxide; GO)을 합성하였고, 이를 이용하여 두 가지 다른 작용기화 그래핀(FGS)을 합성하였다. 그래핀 판상(graphene sheet; GS)에 수직방향으로 hexadecylamine(HDA)이 치환된 Ver-HDA-GS을 HDA와 에폭시기를 반응하여 얻었고, 한편으로, 환원된 GO(Reduced-GO; RGO)를 통하여 hexadecanol(HDO)와 알코올을 반응시켜 HDO가 수평 방향으로 치환된 Hor-HDO-GS를 합성하였다. 합성된 GO, RGO, Ver-HDA-GS 그리고 Hor-HDO-GS의 합성여부를 확인하기 위하여 FTIR을 이용하였으며, 합성된 물질들의 열 안정성 및 모폴로지를 각각 확인하였다. 원자간력 현미경(AFM)을 통해서 Ver-HDA-GS는 한 층 또는 두 층 두께의 그래핀으로 이루어졌고, 평균 두께는 1.76 nm임을 확인하였다. 합성된 FGS들의 열 안정성은 GO나 RGO보다 더 나았으며, 분산도의 경우에 Ver-HDA-GS는 DMSO, 톨루엔, 클로로포름, 데카린 등의 일상적인 용매에서 잘 분산되었다.

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared by the Hummers and Offeman method from graphite. Two different types of functionalized graphene sheets (FGSs) were synthesized by using GO. Hexamethylamine (HDA) substituted vertically to the graphene sheet (Ver-HDA-GS) was synthesized from HDA and epoxy group in GSs. Whereas, horizontally substituted hexadecanol (HDO) to the GS(Hor-HDO-GS) was synthesized from HDO and alcohol groups via reduced GO (RGO), respectively. The structures of the GO, RGO, Ver-HDA-GS, and Hor-HDO-GS were identified by Fourier transform infrared (FTIR). In addition, we examined the thermal stability and morphology. Atomic force microscope (AFM) disclosed that Ver-HDA-GS consisted of one- or two-layer graphene regions. However, the Ver-HDA-GS layers showed average thickness of 1.76 nm. The thermal stabilities of the FGSs were better than those of the GO and RGO. The Ver-HDA-GS was well dispersed in common solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO), toluene, chloroform, and decalin.

Keywords: graphene, graphene oxide, functionalized graphene.

서론

2004년 영국 Geim과 Novoselov 연구진에 의해 접착 테이프를 이용한 흑연으로부터의 그래핀(graphene) 박리 기술이 소개되었고,¹ 그래핀의 독특한 물성과 우수한 전기적, 물리적 특성이 알려지면서 현재는 그래핀에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그래핀은 구조적으로 지난 20여 년간 많은 관심을 가져온 탄소 나노 구조체의 기본구조로, 탄소원자가 한 층으로 이루어졌으며, 벌집모양의 육각형 격자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체이다. 층 쌓기를 하면 3차원 구조의 흑

연이 되고, 원기둥 모양으로 말면 1차원의 탄소 나노튜브(carbon nanotube)가 되며, 축구공 모양으로 붙이면 풀러렌(fullerene)이 된다.²

그래핀은 이미 잘 알려진 탄소 나노튜브와 마찬가지로 뛰어난 열 전도성, 전기 전도성, 그리고 기계적 물성을 가지는데,³ 단일 층 그래핀의 경우 2630 m²/g의 넓은 표면적을 가지며⁴ 열전도도가 5000 W/mK, 전기 전도도는 6000 S/cm를 가진다.⁵⁻⁷ 또한 그래핀은 98%의 빛 투과성을 보일 정도로 매우 투명한 광학적 성질도 가지고 있다. 이러한 성질을 가지는 그래핀은 현재 많은 연구가 진행되고 있는 가스 차단성 소재 및 투명전극과 태양전지의 응용분야로 충분한 가능성을 가지고 있다.⁸

그래핀을 제조하는 방법에는 흑연 결정으로부터 그래핀 한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

층을 분리하는 방법과⁹ 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학 기상 증착법^{10,11} 및 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을 따라 성장시키는 방법이¹² 연구되고 있다. 특히, 흑연을 산화시켜 산화 그래핀(graphene oxide; GO)을 만든 후 용액상에서 분리하여 환원시키는 화학적 박리법이 대량생산의 가능성이 있는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.^{13,14} 그러나 이러한 장점과 제조방법에도 불구하고 그래핀 기반 물질은 배열 조작 및 유기/무기물 기지재에서 분자간 반데르발스 힘(van der Waals force)으로 인한 뭉침 현상(agglomeration) 때문에 분산의 어려움에 대한 많은 연구가 필요한 상황이다.¹⁵⁻¹⁷

탄소재료를 고분자 나노 복합재료에 적용시키기 위해서는 화학적 개질 혹은 물리적 개질을 통하여 다양한 용매에서 분산성을 향상시켜야 할 필요성을 가지고 있다. 이러한 고분자 나노 복합재료에서 필수적으로 요구되는 분산성을 개선하기 위해서는 고분자 기질(matrix)에 분산이 용이한 친유기화 성질을 가지도록 다양한 관능기화 그래핀(functionalized graphene sheet: FGS) 합성이 선행되어야 한다.¹⁸⁻²⁰

분산성을 높이기 위해 본 연구에서는 흑연을 이용해서 이미 알려진 Hummers and Offeman 방법을 통해 GO를 제조하였고, 합성된 GO를 이용하여 그래핀 판상(graphene sheet; GS)에 수직(vertical) 방향으로 hexadecylamine(HDA)가 치환된 FGS(Ver-HDA-GS)와 GS에 수평(horizontal) 방향으로 hexadecanol(HDO)가 치환된 FGS(Hor-HDO-GS) 등의 위치 선택적 합성을 통하여 구조적으로 전혀 다른 두 종류의 FGS를 합성하였다. 이렇게 합성된 두 종류의 FGS를 출발물질인 흑연 및 GO에 대해서 열 안정성 및 분산성을 비교하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 흑연은 Sigma Aldrich사의 플레이크(flake) 형태로 크기가 75 mesh인 시료를 사용하였다. 그 밖의 유기 용매들은 별도의 정제 처리를 거치지 않고 그대로 사용하였다.

GO의 제조. GO의 제조는 Hummers와 Offeman의 방법을 이용하였다.²¹ 우선 0 °C의 황산(sulfuric acid; H₂SO₄)에 흑연 1 g을 넣고 교반하여 분산시킨 후 초산나트륨(sodium acetate; CH₃COONa) 2 g을 넣어 10분간 녹였다. 그 후 과망간산칼륨(potassium permanganate; KMnO₄) 10 g을 황산 용액에 넣고 10분간 녹인 후 30 °C에서 12시간 반응시켰다. 반응이 종결된 황산 용액을 증류수 2 L에 부어 농도를 묽힌 후 교반시키며 과산화수소(hydroperoxide; H₂O₂) 20 mL를 넣어 KMnO₄를 제거하였다. 이 용액을 여러 번 세척하여 pH 6~7 정도로 중화시킨 후 동결 건조하여 GO를 얻었다.

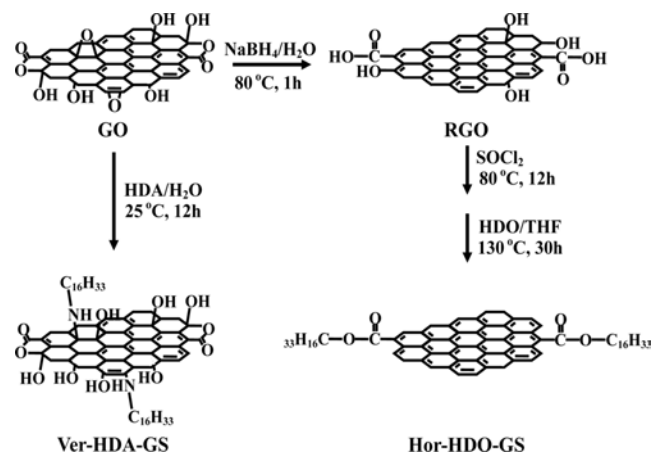
Ver-HDA-GS의 합성. GS에 수직방향으로 HDA가 합성된

Ver-HDA-GS를 합성하기 위하여 건조된 GO 1 g을 증류수 1 L에 넣어 분산시킨다. 한편, 다른 비커에는 HDA를 에탄올에 녹인 후 GO가 분산된 용액에 HDA 용액을 천천히 떨어뜨려 준다. 그 후 phosphotungstic acid(PTA) 0.5 g을 증류수에 녹인 후 GO와 HDA가 섞여 있는 용액에 천천히 떨어뜨린 후 12시간 교반한다. 합성된 Ver-HDA-GS를 거른 후에 에탄올로 여러 번 세척하고 80 °C 진공오븐에서 건조하여 얻는다.

환원된 GO(Reduced-GO; RGO)의 합성. GS에 수평 방향으로 HDO가 치환된 Hor-HDO-GS를 합성하기 위해 먼저 RGO를 합성한다. GO 1 g이 분산된 1 L 증류수 용액에 수소화 붕소 나트륨(sodium borohydride; NaBH₄) 1 g을 넣고 80 °C 에서 1시간 동안 반응시켜 준다. 증류수로 2~3회 세척한 후 80 °C 진공오븐에서 건조한다.^{22,23}

Hor-HDO-GS의 합성. 합성된 RGO에 염화 티오닐(thionyl chloride; SOCl₂)를 이용해서 염소화 반응을 한다. 먼저 RGO 0.5 g을 500 mL 플라스크에 넣은 후 SOCl₂ 150 mL와 피리딘 2 mL를 넣어준다. 80 °C에서 12시간 교반시킨 후 상온으로 식힌 다음, 석유 에테르(petroleum ether) 150 mL를 SOCl₂가 들어 있는 플라스크에 넣은 후 3시간 교반한다. 그 후 감압 여과를 통해서 반응 후 남은 SOCl₂을 석유 에테르와 함께 제거해 준다. 그리고 tetrahydrofuran(THF) 150 mL를 염소화 반응이 일어난 플라스크에 넣고 3시간 교반한다. 염소 처리된 RGO가 THF에 고르게 분산이 되면 HDO 1 g을 THF 용액에 녹인 후 플라스크에 천천히 떨어뜨린다. 그 후 피리딘 5 mL를 넣고 질소 분위기에서 24시간 반응시켜 합성을 완료한다. 에탄올에 세척한 후 80 °C 진공오븐에서 건조하여 분말 상태의 Hor-HDO-GS를 얻는다. 각 시료의 합성과정은 Scheme 1에 보였다.

특성조사. GO, RGO, Ver-HDA-GS, 그리고 Hor-HDO-GS의 합성 여부를 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transfer infrared spectrometer; FTIR, Micolet 6700)



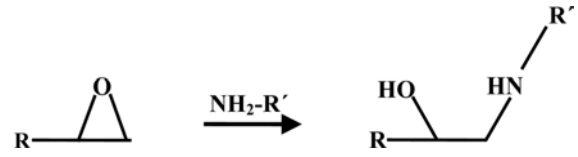
Scheme 1. Chemical structures of GO, RGO, Ver-HDA-GS, and Hor-HDO-GS.

를 사용하였으며, 열적 안정성을 확인하기 위해서 열 중량 분석기(thermogravimetric analysis; TGA)(Auto-TGA-Q500)를 사용하였고, 모폴로지를 확인하기 위해 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM)(JEOL, JSM-6500F)을 사용하였다. 분산성이 우수한 Ver-HDA-GS의 두께를 확인하기 위해서 원자간력 현미경(atomic force microscope; AFM)(Park system XE-100)으로 관찰하였다. 초기 물질인 흑연에서부터 얻은 GO, RGO, Ver-HDA-GS, 그리고 Hor-HDO-GS의 합성물질에 대한 층간 거리의 변화를 알아보기 위해 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffractometer; WAXD)는 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Rigaku(D/Max-IIIb) diffractometer를 사용하여 얻었다. 2 θ 값이 2-32° 범위 내에서 2°/min의 속도로 상온에서 측정하였다.

결과 및 토론

FTIR. Figure 1에서 흑연, GO, RGO, Ver-HDA-GS, 그리고 Hor-HDO-GS에 대한 FTIR의 결과를 확인할 수 있다. 흑연(Figure 1(a))에서는 아무런 특성 피크를 찾을 수 없으나 GO(Figure 1(b))에서는 산 처리를 통해서 하이드록시기(-OH) 3383 cm⁻¹, 카르보닐(-C=O) 1729, 1624 cm⁻¹, 에테르(-C-O) 1048 cm⁻¹ 등 작용기가 형성되었음을 확인할 수 있었다.^{24,25}

Ver-HDA-GS는 Scheme 2에서처럼 HDA의 말단기인 아민



Scheme 2. Reaction route of epoxide and alkylamine.

(amine)과 그래핀 판상의 수직방향에 존재하는 에폭시(epoxide)의 반응을 통해서 합성하였다. 그 결과는 Figure 1(c)에서 볼 수 있듯이, 3160 cm⁻¹에서 -OH기를 확인하였고, 알킬기의 C-H와 C-N-C의 결합을 각각 2800~3000 및 1375 cm⁻¹에서 확인하였다.²⁶

RGO의 경우에는 GO에서 보여지는 IR 특성피크와 거의 비슷함을 확인할 수 있었다(Figure 1(d)). 이는 Scheme 1과 같이 수소화 붕소 나트륨으로 인한 탈산소화(deoxygenation) 반응에²³ 의해 GS의 평행한 부분에서 카복시(-COOH)기와 -OH기가 생성되고, GS에 수직인 부분의 -OH기와 -CO는 대부분 제거되었으나 여전히 GS에는 약간의 에폭시기와 -OH기가 존재하기 때문이다.²² RGO는 Hor-HDO-GS를 합성하기 위한 전구체이며, Scheme 1에서처럼 HDO는 RGO의 -COOH기²²의 염소와 에스터화 반응을 하게 되어 결과적으로 GS의 수평한 부분에서만 합성이 일어나게 된다. 이 결과를 Figure 1(e)에서 보면, 2800~3000 cm⁻¹에서 알킬 그룹을 확인하였고, 1720, 1563 그리고 1200 cm⁻¹을 통해서 에스터(ester) 결합을 확인하였다.

모폴로지. 흑연, GO, RGO, Ver-HDA-GS, 그리고 Hor-HDO-GS의 FE-SEM 사진을 Figure 2에 보였다. 순수한 흑연은 여러 판상들이 삼차원적으로 겹겹이 쌓여있음을 Figure 2(a)에서 확인하였다. 반면에, GO(Figure 2(b))에서는 겹겹이 쌓인 삼차원적인 모습은 볼 수 없었고, 단지 층과 층 사이가 벌어져 있는 얇고 날카로운 형태의 판상으로 존재함을 확인하였다. 또한 Ver-HDA-GS의 사진(Figure 2(c))을 보면 층과 층 사이가 벌어진 판상인긴 하나 그 모습이 매우 구겨져 있음을 확인하였다. 이러한 형상의 이유는 Figure 1(c)의 결과에서 알 수 있듯이, Ver-HDA-GS는 흑연의 sp² 결합이 sp³로 바뀐 후²⁷ HDA가 치환되었기 때문에 그래핀 표면의 많은 손상과 치환된 HDA간의 반발력으로 설명할 수 있다.

RGO(Figure 2(d))는 GO를 통해서 합성하였기 때문에 SEM 으로부터 얻은 결과는 GO(Figure 2(b))와 매우 유사한 모습을 보였다. 또한 전구체인 RGO를 통해 합성된 Hor-HDO-GS(Figure 2(e))는 Ver-HDA-GS와 같은 구김 현상은 크게 일어나지 않았다. 그 이유는 RGO에서 이미 탈산소화 반응에 의해서 많은 sp³ 결합이 다시 sp² 결합으로 회복이 되었으며,²⁷ GS의 모서리 부분에서만 합성이 일어났기 때문으로 설명된다.

Figure 3은 AFM으로 측정된 Ver-HDA-GS의 사진을 보여 주고 있다. Akasy 등²⁸ 및 기존의 많은 연구자들은 순수한 GS

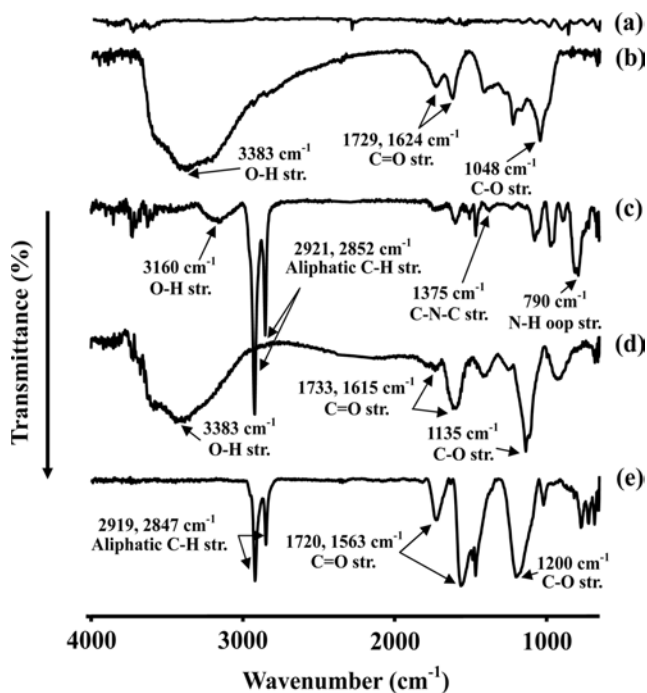


Figure 1. FTIR spectra of (a) graphite; (b) GO; (c) Ver-HDA-GS; (d) RGO; (e) Hor-HDO-GS.

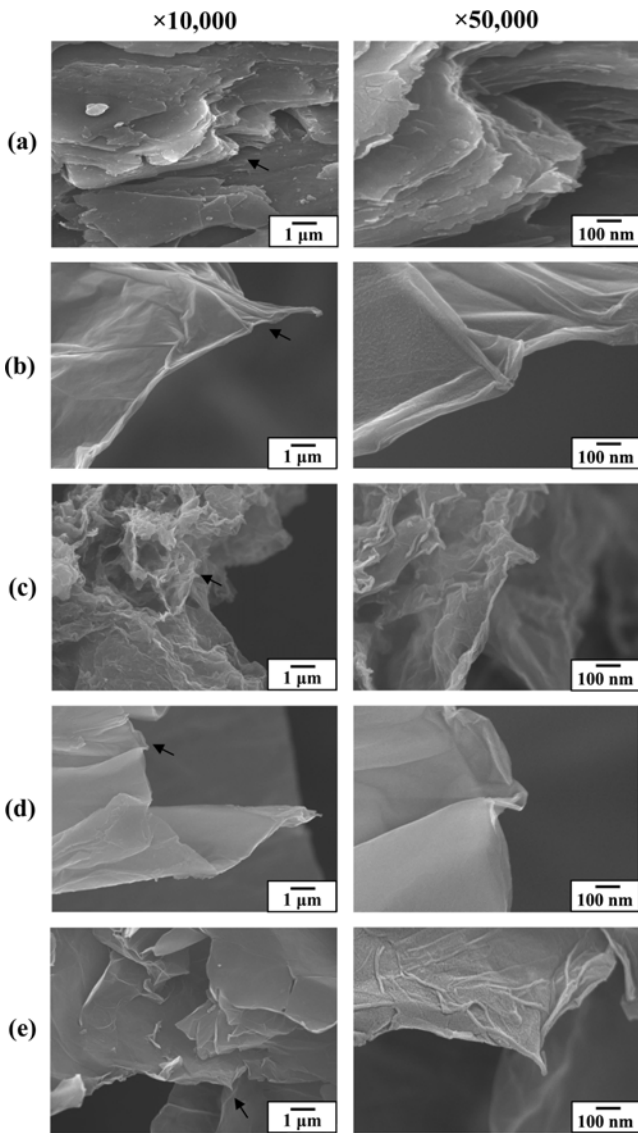


Figure 2. FE-SEM photographs of (a) graphite; (b) GO; (c) Ver-HDA-GS; (d) RGO; (e) Hor-HDO-GS at magnifications of $\times 10000$ and $\times 50000$.

의 두께가 평균 1 nm로 발표하였다.^{24,29} 그러나 우리의 연구 결과에서는 Ver-HDA-GS의 경우에 그래핀 층과 층 사이의 두께가 평균 1.76 nm 정도임을 확인할 수 있었다. 이는 순수한 GS에 알킬기인 HDA가 화학반응을 통해 치환된 FGS의 결과이다. Scheme 3에 이론 및 실제로 설명이 가능한 FGS의 모식도를 보였다. Scheme 3(a)는 HDA의 탄소원자 16개가 직선으로 나열된 구조로써 GS에서 완벽하게 곧게 섰을 경우 그 길이는 2.02 nm이다. 하지만, 구조적으로 볼 때 탄소원자 16개가 곧게 서 있기는 매우 어렵고, 비스듬히 누워 있는 직선형태로 존재하거나 꼬이거나 말려 있을 것으로 예상된다. 따라서 Scheme 3(b)의 형태로 존재한다고 가정하면,

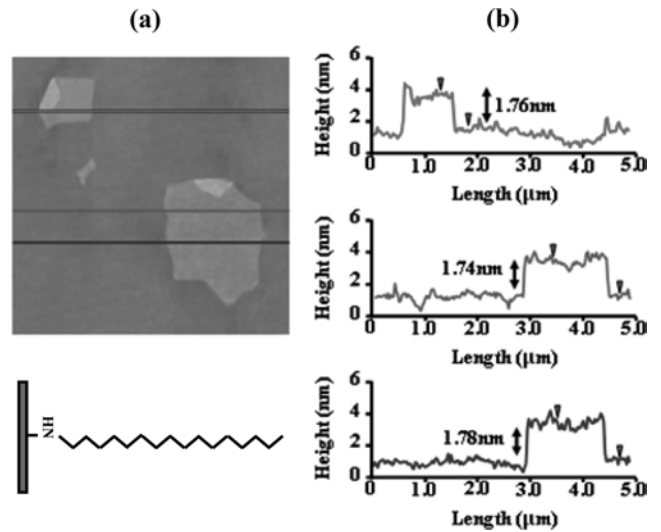
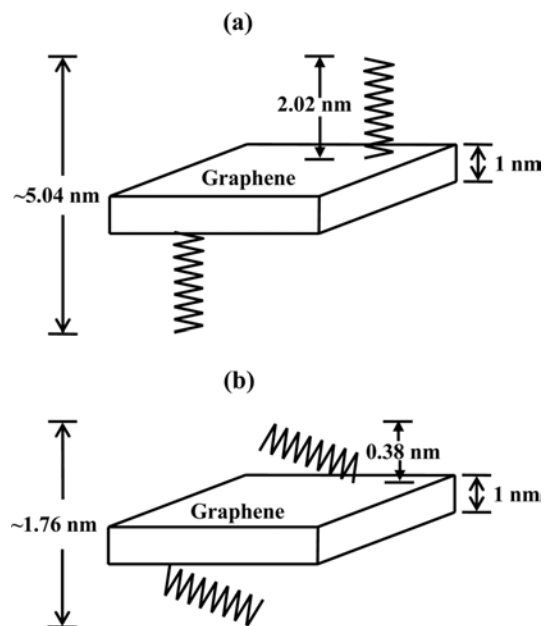


Figure 3. Non-contact-mode AFM image of Ver-HDA-GS sheets with three height profiles obtained at different locations.



Scheme 3. Formation of vertical hexadecylamine-GS(Ver-HDA-GS) layers from GO and HDA: (a) theoretical values as measured in the vertical direction relative to the graphene sheet; (b) experimental values.

AFM으로부터 층 간격의 길이가 1.76 nm 값을 얻었다고 볼 때 GS로부터 HDA 끝부분까지의 높이는 약 0.38 nm 임을 알 수 있었다. Hor-HDO-GS의 경우에는 앞서 설명한 바와 같이 합성 과정에서 -OH기와 같은 작용기 대부분이 제거되었기 때문에 어떠한 유기용매에도 분산되지 않아서 AFM 이미지를 얻지 못하였다.

Figure 4에서는 넓은 각 X-선 회절 분석을 통해서 합성된

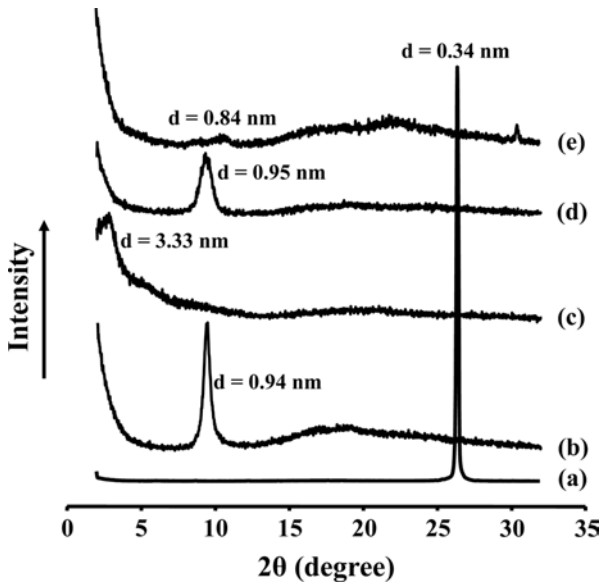


Figure 4. XRD patterns of (a) graphite; (b) GO; (c) Ver-HDA-GS; (d) RGO; (e) Hor-HDO-GS.

물질들의 층간 거리를 확인하였다. 출발 물질인 흑연의 경우 반데르발스 힘에 의해서 층과 층 사이가 연결되어 있기 때문에 이미 잘 알려진 대로 $2\theta=26.6^\circ$ ($d=0.34$ nm)에서 매우 강한 피크가 나타났다.²³ 하지만, 흑연에 산 처리 과정을 거치게 되면 흑연 층과 층 사이에 -OH기, 에폭시와 같은 형태로 산소들이 치환되어, 물 분자들이 각층 사이에서 수소결합을 형성하여 층간 거리를 확장시키게 된다.^{22,27,28,30} 결국, GO의 경우에는 층간 거리 $d=0.94$ nm($2\theta=9.42^\circ$)로 흑연에 비해 층간 거리가 매우 확장되었음을 알 수 있다. Figure 4(c)에서 보여주는 Ver-HDA-GS의 경우에는 그래핀 판상에 대해 수직인 방향으로 HDA가 합성됨에 따라 $2\theta=2.65^\circ$ 를 나타내었고 층과 층 사이의 거리가 $d=3.33$ nm로 급격히 증가하였음을 확인하였다. Figure 4(d)에서 보여주는 RGO에서는 GO와 유사한 층간 거리 $d=0.95$ nm($2\theta=9.34^\circ$)를 나타내었는데, 이 결과로 볼 때 합성과정에서 탈산소화 반응이 일어났지만 여전히 GS 층 사이에 제거되지 못한 -OH기가 존재하며 수소결합을 하고 있음을 알 수 있었다.²⁷ 그러나 RGO를 이용하여 합성한 Hor-HDO-GS의 경우(Figure 4(e))에는 매우 작은 피크가 $2\theta=10.50^\circ$ ($d=0.84$ nm)에서 보일 뿐 특정 피크가 전혀 나타나지 않았다. 이 결과로부터 그래핀과 그래핀 층 사이에서는 특징적인 결합력이 존재하지 않아 분산이 양호하며, 크게 뭉쳐 있지 않았음도 확인하였다.

용매 분산성. 흑연 및 합성된 시료들의 유기용매에 대한 분산 정도를 Table 1에 보였다. Ver-HDA-GS는 GS의 표면에 -OH기나 알킬기인 HDA가 치환되어 있기 때문에 chloroform, DMAc, NMP와 같은 범용성 유기용매에 쉽게 분산되었고 가장 우수한 분산성을 보였다. 또한 여러가지 용매에 대한 Ver-

Table 1. Dispersions of Graphite, GO, RGO, Ver-HDA-GS, and Hor-HDO-GS in Various Organic Solvents

Solvent	Graphite	GO	Ver-HDA-GS	RGO	Hor-HDO-GS
Water	X	⊙	X	⊙	X
DMSO ^a	X	△	⊙	X	X
Toluene	X	X	⊙	X	X
DMAc ^b	X	X	⊙	X	X
DMF	X	X	⊙	X	X
NMP ^c	X	X	⊙	X	X
Chloroform	X	X	⊙	X	X
Decalin	X	X	⊙	X	X
Ethanol	X	○	○	△	△

⊙: Excellent, ○: Good, △: Poor, X: Very poor.
^aDimethyl sulfoxide. ^b*N,N*-Dimethyl acetamide. ^c*N*-Methyl-2-pyrrolidone.

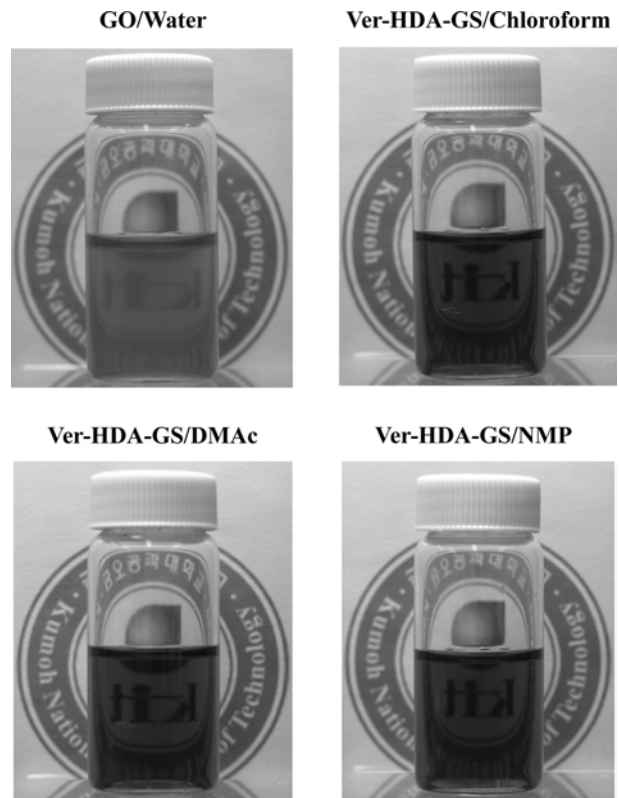


Figure 5. Photos of dispersed GO in water and Ver-HDA-GS in three different organic solvents (0.13 mg/mL).

HDA-GS의 분산성을 Figure 5에 보였다. 그러나 Hor-HDO-GS의 경우 그래핀 표면의 많은 관능기들이 제거되었고, 그래핀 판상의 모서리에서만 합성이 일어났기 때문에 Ver-HDA-GS와 같은 농도로 분산시켰지만 대부분의 용매에서 전혀 분

산되지 않았다.

열 안정성. 열 중량 분석을 통하여 흑연, GO, RGO, Ver-HDA-GS, 및 Hor-HDO-GS의 열 안정성을 측정하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 초기 2%의 무게손실이 일어나는 온도(T_D) 범위는 47~170 °C로 다양했으며, 특히 GO가 47 °C의 가장 낮은 온도에서 무게 손실이 일어났다. 이 결과는 이미 알려진 대로 GO는 열에 매우 취약한 에폭시기나 -OH기 등을 포함하고 있기 때문이다. 한편으로는, GO로부터 합성한 Ver-HDA-GS가 170 °C에서 초기 열 분해가 일어남으로 보아 가장 우수한 열 안정성을 확인하였다. 한편, RGO는 GO보다는 높은 85 °C에서 초기 열 분해가 일어났다. 이 결과는, RGO에는 비록 적은 수이지만 아직도 남아있는 -OH기로 인한 낮은 열 안정성을 설명할 수 있다. 그러나 에폭시기나 -OH기가 거의 존재하지 않는 Hor-HDO-GS의 경우에는 RGO보다 높은 온도인 140 °C에서 무게 손실을 보였다.

Figure 6에서 보듯이 흑연의 경우 600 °C에서는 무게 잔유량(w_R^{600})은 가열 전의 값과 거의 변화가 없었지만, GO, RGO, Ver-HDA-GS, 그리고 Hor-HDO-GS의 경우에는 600 °C에서

Table 2. Thermal Stabilities of Graphite, GO, RGO, Ver-HDA-GS, and Hor-HDO-GS

Materials	T_D^{ia} (°C)	w_R^{600b} (%)
Graphite	-	100
GO	47	27
Ver-HDA-GS	170	60
RGO	85	42
Hor-HDO-GS	140	64

^aInitial weight loss onset temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C.

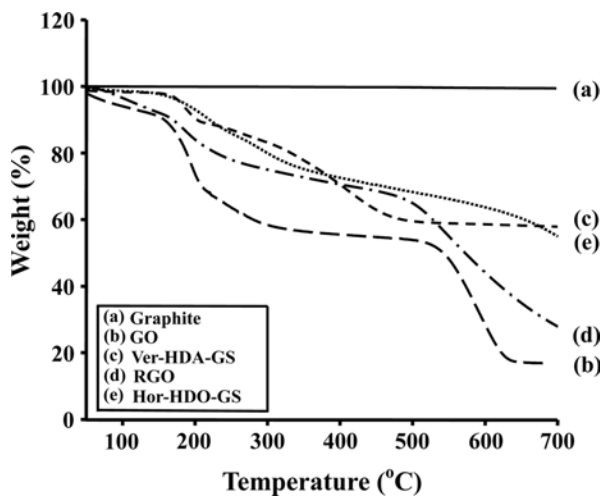


Figure 6. TGA thermograms of (a) graphite; (b) GO; (c) Ver-HDA-GS; (d) RGO; (e) Hor-HDO-GS.

27~64%의 잔유량을 나타내었다. 이는 GS에 치환된 각종 작용기의 차이로 설명된다. GO의 경우 600 °C에서 73%의 무게 손실이 일어났다(Table 2). Figure 6(b)에서 볼 수 있듯이, GO의 경우에는 이미 서술한대로 열에 쉽게 분해되는 에폭시기, -OH기와 층 사이에 수소결합으로 존재하는 물 분자가 100~400 °C에 걸쳐 점차 제거되고 160 °C 부근에서 중량 감소가 특히 크게 일어남을 확인하였다. 또한 500~600 °C 사이에서 -COOH기와 C=O 그룹이 서서히 제거되었다. Figure 6(c)에서 볼 수 있듯이 Ver-HDA-GS의 경우에는 초기분해가 일어나는 100~200 °C 사이에서 GO에 비해 중량의 감소폭은 작으나 비슷한 분해거동을 보이고 있는데 이는 합성반응에 참여하지 않은 -OH기의 분해가 일어나기 때문이다.

RGO의 경우(Figure 6(d))에도 GO와 비슷한 열분해 거동을 보이고 있으나, 탈산소화 반응으로 인해 이미 상당량의 -OH기와 에폭시기의 제거가 일어났기 때문에 열분해에 의한 감소폭이 GO에 비해서 작음을 확인하였다. 그러나 Hor-HDO-GS의 경우(Figure 6(e))에는 열분해 거동이 다른 시료들과는 달리 특징적인 분해구간을 찾을 수 없었다. 전반적으로 100~400 °C 사이에서 서서히 분해가 일어남을 확인하였는데, 이는 물 분자와 그래핀의 수평방향으로 합성되어있던 HDO가 점차적으로 분해되며 일어나는 중량 감소로 생각된다. 대부분의 분해가 일어난 후의 온도인 600 °C에서의 Ver-HDA-GS와 Hor-HDO-GS의 잔유량은 각각 60와 64 wt%를 나타내고 있다.

Ver-HDA-GS와 Hor-HDO-GS의 열분해 거동을 좀 더 자세히 확인하기 위하여 Figure 7에 DTG 결과를 보였다. DTG로 100~500 °C 사이에서 다양한 분해 거동이 일어나고 있음을 확인하였다. Ver-HDA-GS의 경우에는 같은 온도 구간에서 Hor-HDO-GS보다 더 다양한 변화를 보여주는데, 이 결과는 Ver-HDA-GS에 치환된 HDA와 많은 미반응 작용기나 -OH기등에 기인한다(Scheme 1 참조).

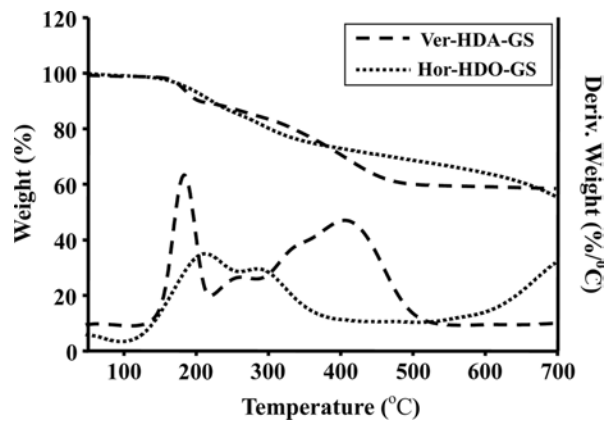


Figure 7. TGA-DTG thermograms of Ver-HDA-GS and Hor-HDO-GS.

결론

흑연을 출발 물질로 이용하여 GO와 RGO를 합성하였고, 알킬기가 GS에 수직 방향으로 치환된 Ver-HDA-GS 및 수평 방향으로 치환된 Hor-HDO-GS를 각각 합성하였다. FTIR을 이용하여 시료가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. FE-SEM과 AFM을 이용하여 관능기화 그래핀의 모폴로지를 조사하였고, 그 결과로부터 Ver-HDA-GS의 두께는 대개 1~2 nm 임을 확인하였다. 상대적으로 합성위치가 많았던 Ver-HDA-GS가 유기용매에 분산이 매우 잘 되었고, 반면에 Hor-HDO-GS는 어떠한 유기용매에도 분산이 되지 않았다. 초기분해 온도 또한 Ver-HDA-GS가 Hor-HDO-GS보다 30 °C 더 높은 것을 확인하였다. 결과적으로 볼 때 유기용매에 분산성이 좋고, 열적으로 더 안정한 Ver-HDA-GS가 Hor-HDO-GS보다 고분자 나노 복합체 제조의 충진제로서 더 큰 가능성을 가진다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, and J. Yang, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2277 (2010).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
3. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
4. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
5. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
6. X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 491 (2008).
7. I. J. D. A. Dikin, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 4283 (2008).
8. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
9. A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
10. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. S. V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
11. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, and G. Bruno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20836 (2011).
12. A. Mattausch and O. Pankratov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245**, 1425 (2008).
13. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. H. Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
14. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009).
15. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 5 (2011).
16. S. K. Pradhan, B. B. Nayak, S. S. Sahay, and B. K. Mishra, *Carbon*, **47**, 2290 (2009).
17. G. Srinivas, Y. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby, and R. Ruoff, *Carbon*, **48**, 630 (2010).
18. S. Ansari and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888 (2009).
19. A. V. Raghu, Y. R. Lee, and H. M. Jeong, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2487 (2008).
20. D. Cai and M. Song, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7906 (2010).
21. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
22. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, *Nature Chem.*, **1**, 403 (2009).
23. H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. -M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeng, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).
24. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006).
25. W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19885 (2010).
26. G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, and J. Park, *Carbon*, **47**, 1359 (2009).
27. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
28. M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. H. Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
29. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
30. A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998).